

REMARKS/ARGUMENTS

The Examiner is requiring restriction to one of the following groups:

- Group I: Claims 31-72, drawn to powder coating comprising matrix polymer and fibers embedded in polyether ketone
- Group II: Claims 73-92, drawn to Method of making powder by mixing micropowder in suspension and spraying the suspension into the matrix micropowder then evaporating a liquid to obtain granulates
- Group III: Claims 93-106, drawn to Method of making powder by cooling coarse granulates, grinding and separating the powder
- Group IV: Claims 107-114, drawn to Method for producing powder by processing and cutting or blowing into shape
- Group V: Claims 115-118, drawn to Method of obtaining a special structure
- Group VI: Claims 119-129, drawn to Product by product class

Applicants hereby elect Group I, Claims 31-72, drawn to a powder coating comprising a matrix polymer and fibers embedded in a polyether ketone, with traverse on the grounds that no adequate reasons and/or examples have been provided to support a conclusion of patentable distinctiveness between the identified groups. Also, it has not been shown that a burden exists in searching the claims of the six groups.

Moreover, the MPEP at §803 states as follows:

“If the search and examination of an entire application can be made without a serious burden, the Examiner must examine it on the merits, even though it includes claims to distinct or independent inventions.”

Applicants respectfully submit that a search of all of the claims would not impose a serious burden on the Office.

Furthermore, Applicants believe that the claims of Groups V and VI should have been included with the Group I claims in the outstanding Office Action because they are dependent or refer back to the claims of Group I, namely Claims 31, 34 and 55.

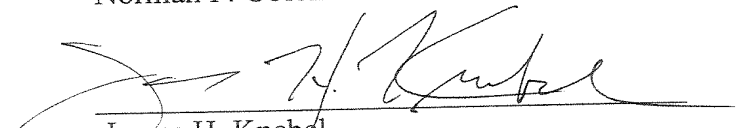
Accordingly, and for the reasons presented above, Applicants submit that the Office has failed to meet the burden necessary in order to sustain the Restriction Requirement. Withdrawal of the Restriction Requirement is respectfully requested.

Regarding the amendments to the claims, the term "crosslinked" has been mistakenly used in Claims 44, 45, 64 and 65. The error is obvious since PA11 and PA12 are not polyamides which are capable of crosslinking. As can be seen in the attached excerpts from "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" authored by Dipl.-Ing. Hans Domininghaus, VDI-Verlag GmbH, Duesseldorf, 1976, pp. 270-273, polyamides can be subdivided into two groups: cases where claims are formed by a single basic element which leads to polyamides identified as PA6, PA11 or PA12, and cases where claims are formed by two basic elements which leads to polyamides identified as PA66 and PA610. from the table on page 272, it can be seen that PA6 differs from PA11 or PA12 in that its molecular chain is different in length.

Applicants respectfully submit that the above-identified application is now in condition for examination on the merits, and early notice of such action is earnestly solicited.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon



James H. Knebel
Registration No. 22,630

Customer Number
22850

Tel: (703) 413-3000
Fax: (703) 413 -2220
(OSMMN 06/04)

Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften

Dipl.-Ing. Hans Dominighaus

VDI-Verlag GmbH

Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure · Düsseldorf



© VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1976

Alle Rechte, auch das auszugsweisen Nachdrucken,
der auszugsweisen oder vollständigen photomechanischen Wiedergabe
(Photokopie, Mikrokopie) und das der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany

ISBN 3-18-400342-6

Vorwort

Das vorliegende Buch entstand aus einer Reihe von Einzelvorträgen und Veröffentlichungen des Verfassers über Kunststoffe für jeweils ausgewählte Anwendungsgebiete, darunter nicht zuletzt die Feinwerktechnik und den Maschinenbau.

Die vom Verfasser moderierten Lehrgänge über „Kunststoffe für die Feinwerktechnik“ des VDI-Bildungswerkes und die bei der Behandlung dieses Themas geäußerten Wünsche der Teilnehmer nach mehr Information über das gesamte Kunststoffsortiment gaben den Anstoß zu einer umfassenden Darstellung dieses Stoffes, vor allem im Sinne des Konstrukteurs.

Das Fachschrifttum enthält bereits einige Bücher über Kunststoff-Kennwerten, vorwiegend mit Einpunktwerten. Ähnlich setzt sich jedoch auch hier – in Ablehnung an das sich stetig verbessernde Druckschriftmaterial der Rohstoffhersteller – die Darstellung der funktionalen Abhängigkeit der Eigenschaften durch. Nur sie kann dem Konstrukteur, z.B. im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften, die für die Berechnung von Formteilen maßgebenden Werte vermitteln, denn die meisten Kunststoffe – vor allem die Thermoplaste – zeigen bereits bei den normalen Umgebungstemperaturen das typische Verhalten viskoelastischer Werkstoffe.

Beispielsweise sind die mechanischen Eigenschaften je nach Kunststoffsorte in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße Funktionen von Temperatur, Zeit und Beanspruchungshöhe. Dazu kommen die meist nur am Fertigteil unter simulierten Anwendungsbedingungen meßbaren Einflüsse von Formgebung, Verarbeitung und Technikern. Ein anderes Beispiel: Die dielektrischen Eigenschaften sind außer der grundsätzlichen Abhängigkeit von Kunststoffsorte und Materialrezept eine Funktion von Temperatur, Frequenz und ggf. aufgenommener Feuchtigkeit.

Als Darstellungsförm der funktionalen Abhängigkeit kann der Weg über die digitale Tabellierung oder das Schaubild gewählt werden. Hier wird das Schaubild bevorzugt. Die digitale Darstellung dient hin und wieder als Ergänzung.

Um dem Konstrukteur durch Vergleich die Vorauswahl innerhalb des immer reichhaltiger werdenden Sortimentes zu erleichtern und gleichzeitig den ersten Zugang dazu zu verschaffen, sind die physikalischen und die

5.2. Polykondensate

Die Herstellung von Makromolekülen aus monomeren Bausteinen, die eine Doppelbindung enthalten, geschieht durch Aneinanderreihen auf dem Wege der Polymerisation. Die Polymerisate wurden in Abschn. 5.1. beschrieben. Thermoplaste können auch durch Polykondensation bifunktioneller Verbindungen hergestellt werden.

Zur Herstellung von Kunststoffen werden technisch nur die folgenden Kondensationsreaktionen genutzt:

- Esterbildung aus Säuren und Alkoholen unter Wasserabspaltung,
- Säureamidbildung aus Säuren und Aminverbindungen unter Abspaltung von Wasser,
- Säureimidbildung aus Formaldehyd und Harnstoff bzw. Melamin,
- Methylenbrückenbildung aus Formaldehyd und Phenolen unter Abspaltung von Wasser.

5.2.1. Thermoplastische Polykondensate

Bei den genannten Polykondensationsreaktionen führen bifunktionelle Grundmoleküle zu linearen, d.h. thermoplastischen Polykondensaten, tri- und multifunktionelle zu Duroplasten. Zu den thermoplastischen Polykondensaten gehören als bekannteste und wichtigste die Polyamide.

5.2.1.1. Polyamide

Allgemeine Stoffbeschreibung

Kurz nachdem sich die ehemalige IG-Farbenindustrie im Jahre 1927 entschlossen hatte, auf dem Gebiet der Hochpolymeren die Grundlagenforschung aufzunehmen, stellte die DuPont de Nemours – der größte Chemiekonzern der USA – eine ähnliche Forschergruppe zusammen. Ihr Leiter war Wallace H. Carothers. Das erste Ziel der Arbeitsgruppe bestand darin, die Zusammenhänge verschiedener Polymerisationsreaktionen zu untersuchen.

Während J. Hill, ein Mitarbeiter Carothers, an einem Tage des Jahres 1930 in einem Becherglas eine Kondensationsreaktion beobachtete, entstand ein dicker Sirup. Am gläsernen Rührstab haftete beim Herausziehen Schmelze als langer Faden. Dieser Faden war die erste synthetische Faser, im Unterschied zu der aus Cellulose hergestellten Kunstseide und dem Rayon.

Es dauerte fünf Jahre, bis Carothers aus Hexamethylenamin und Adipinsäure die ersten verwendbaren PA 66-Fäden²⁾ erhielt. Die Patente wurden im Jahre 1937 erteilt, in dem auch die technische Produktion aufgenommen wurde. 1940 wurden in vielen Geschäften der USA schlagartig vier

²⁾ Die nachgestellten Zahlen bedeuten die Anzahl der Kohlenstoffatome in den monomeren Ausgangsstoffen. Bei zwei Zahlen steht die erste für das Diamin, die zweite für die Dicarbonsäure.

Millionen Paar Nylon®-Strümpfe angeboten. Sie wurden binnen vier Tagen verkauft. Die vorzüglichen Eigenschaften dieses Fasermaterials trugen wesentlich dazu bei, daß vor allem die Hausfrau in den Kunststoffen echte Werkstoffe erkannte.

Die Bemühungen, auf anderen Wegen zu spinnbiligen Polyamiden und technischen Formmassen zu gelangen, waren besonders in Deutschland erfolgreich. P. Schickel gelang im Jahre 1938 die Polymerisation von ϵ -Caprolactam zum PA 6, das als Perlon® große Bedeutung erlangte. O. Bayer kam zu gleichen Zeit durch Polyaddition von Diisocyanat und Dialkoholen (Diole) zu den verwandten linearen Polyurethanen.

Die IG-Farbenindustrie schloß 1939 mit DuPont einen Lizenzvertrag über die Technologie des Nylon-Spinners. Bald danach kamen in Deutschland die ersten Perlon-Borten in den Handel. Im Werk Ludwigshafen der IG-Farbenindustrie waren in der Zwischenzeit auch höhermolekulare PA 6- und PA 66-Typen entwickelt worden. Sie eigneten sich vorzüglich als Formmassen für das Spritzgießen und Extrudieren technischer Formteile.

Gufpolyamid ist ein sehr hochmolekulares PA 6. Seine Eigenschaften können je nach Polymerisationsbedingungen zwischen zäh-elastisch und zäh-hart modifiziert werden.

Zu den vorwiegend als Spinnfaserohstoff dienenden Polyamiden gehören auch das PA 7 (Ruanth®) und das PA 9 (Prelagone®) aus der Sowjetunion. Von den übrigen PA-Typen haben PA 11, PA 12, PA 6 10 und die Copolyamide PA 66/10 und PA 66/10/6 als technische Formmassen Bedeutung erlangt.

Zu den Copolyamiden gehören auch die in Alkohol-Wassergemischen löslichen PA-Typen, die über die Lösung zu Folien gegossen werden oder als Drathlacks dienen.

Unabhängig von ihrem strukturellen Aufbau sind die Polyamide durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

- hohe Festigkeit, Steifheit und Härte,
- hohe Formbeständigkeit in der Wärme,
- hoher Verschleißwiderstand, gute Gleit- und Notlaufseigenschaften,
- hohes Dämpfungsvermögen,
- hohe Beständigkeit gegen Lösemittel, Kraftstoffe und Schmiermittel,
- gesundheitliche Unbedenklichkeit,
- wirtschaftliche Verarbeitbarkeit,
- aliphatische Polyamide sind teilkristallin und deshalb opak,
- aromatische Polyamide sind von wasserheller Transparenz,
- zu den negativen Eigenschaften zählt, daß vor allem die mechanischen Eigenschaften vom jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt des Formteils abhängen.

- der Feuchtigkeitsgehalt beeinflusst die Abmessungen des Formteils,
- die reichhaltige Typenauswahl läßt eine weitgehende Anpassung an die jeweiligen Anforderungen zu.

Struktur und Eigenschaften

Von den zahlreichen Herstellmethoden für lineare Polyamide sind drei von technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, nämlich

- Polykondensation von Dicarbonsäuren und Diaminen auf dem Wege über ein sog. Aft-Salz im wässrigen Medium,
- Polykondensation von ω -Aminosäuren,
- Ringöffnung und Polymerisation (bzw. Polyaddition) ihrer Lactame bei Anwesenheit von Wasser oder bei Abwesenheit von Wasser durch anionische bzw. kationische Schnellpolymerisation.

Nach ihrem Aufbau unterscheidet man zwei Gruppen von Polyamiden. Werden die Molekülketten aus einem Grundbaustein aufgebaut, dann liegt PA 6, PA 11 oder PA 12 vor. Zwei Grundbausteine führen beispielsweise zu PA 66 oder PA 610. Die Ziffern geben die in den jeweiligen Grundbausteinen enthaltene Anzahl der C-Atome wieder. Hier eine Übersicht der wichtigsten teilkristallinen Typen.

PA-Sorte	Strukturformel	Dichte ρ/cm^3	Verhältnis CH_2 :CONH	Ausgangsprüfung
PA 6...	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]...$	1,12 bis 1,15	5	ϵ -Caprolactam
PA 11...	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-]...$	1,03 bis 1,05	10	11-Aminoundecansäure
PA 12...	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}-]...$	1,01 bis 1,04	11	Laurylactam
PA 66...	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]...$	1,13 bis 1,16	5	Hexamethylendiamin
PA 610...	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]...$	1,07 bis 1,09	7	Adipolactam Hexamethylendiamin Sebacinsäure

Das Verhalten der Polyamide wird wesentlich durch die CO-NH-Gruppe bestimmt. Man findet sie in der Strukturformel aller Polyamide wieder. Sie verbindet die Reste der beiden Komponenten bzw. Anfang und Ende eines aufgesprengten Ringes.



Amidgruppe

Betrachten wir die strukturellen Eigenschaften aliphatischer Polyamide näher.

- Der Abstand der Amidgruppen wirkt sich auf die intermolekularen Kräfte aus. Wie obige Übersicht zeigt, ist er bei PA 11 doppelt so groß wie bei PA 6. Deshalb sind bei PA 11 wesentlich geringere Kohäsionskräfte wirksam.

272

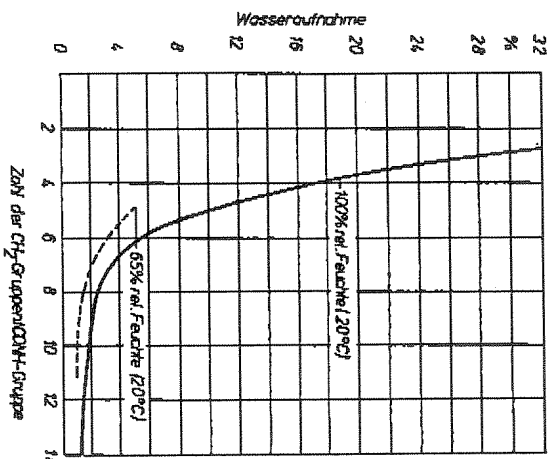


Bild 186. Struktureller Aufbau und Wasseraufnahme aliphatischer Polyamide.

sam. Es ist wichtiger, die Schmelztemperatur ist niedriger. Die Wasseraufnahme ist jedoch wegen des „polyäthylenähnlichen“ Aufbaues geringer, wie Bild 186 zeigt.

- Die Anzahl der Methylengruppen zwischen den Amidgruppen wirkt sich ebenfalls auf die Schmelztemperatur aus. Polymere mit gleicher Anzahl von CH_2 -Gruppen schmelzen bei höherer Temperatur als die mit ungerader Anzahl. Zum Beispiel: PA 11 schmilzt bei 185 °C, PA 12 bei 175 °C. Die Ursache bilden die sich jeweils gegenüberliegenden Molekülgruppen. Zwischen NH- und O-Gruppen bilden sich Wasserstoffbrücken von sehr kurzer Länge.

- Das Molekulargewicht beeinflusst vor allem die Viskosität der Schmelze.
- Der Kristallinitätsgrad beeinflusst die Eigenschaften der Polyamide nachhaltig. Während bei vielen teilkristallinen Thermoplasten die Kristallinität nur geringfügig durch die Verarbeitungsbedingungen beeinflusst wird (z.B. POM und PCTFE), kann sie bei PA bis zu 40 % variieren. Schnell abgekühltes PA 6 kann einen Kristallinitätsgrad von nur 10 % aufweisen, langsam abgekühltes erreicht Werte von 50 bis 60 %. Mit steigendem Kristallinitätsgrad nimmt die Wasseraufnahme ab, die elektrischen und die mechanischen Eigenschaften werden besser, ebenso die Abriebfestigkeit. Rasch abgekühlte Schmelzen bilden feine Aggregate, langsam abgekühlte Sphärolithe.

273